

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 8 4 5 2 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 8 4 5 2 9]

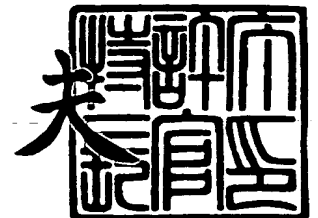
出 願 人 昭和シェル石油株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 0 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 0 5 4 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 HP003448-5
【提出日】 平成15年 7月31日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C10M115/08
C10M169/02

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区台場 2 丁目 3 番 2 号 昭和シェル石油株式会社内
【氏名】 尾崎 幸洋

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区台場 2 丁目 3 番 2 号 昭和シェル石油株式会社内
【氏名】 沼澤 浩一

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区台場 2 丁目 3 番 2 号 昭和シェル石油株式会社内
【氏名】 大村 和茂

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区台場 2 丁目 3 番 2 号 昭和シェル石油株式会社内
【氏名】 田中 啓司

【特許出願人】
【識別番号】 000186913
【氏名又は名称】 昭和シェル石油株式会社

【代理人】
【識別番号】 100094466
【弁理士】
【氏名又は名称】 友松 英爾
【電話番号】 03-3226-4701

【選任した代理人】
【識別番号】 100116481
【弁理士】
【氏名又は名称】 岡本 利郎
【電話番号】 03-3226-4701

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2002-358152
【出願日】 平成14年12月10日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 007777
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0013119
【包括委任状番号】 0014972

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

一般式

(式中、 R_2 はジフェニルメタン基、 R_1 は炭素数 6 ～ 10 の飽和アルキル基、 R_3 は炭素数 14 ～ 20 の飽和もしくは不飽和のアルキル基で、その成分の内不飽和成分を 20 モル%以上含むアルキル基である。)

で表わされる化合物で、

(1) (a) 化合物を、(a) 化合物 + (b) 化合物に対して 80 ～ 20 モル%を含有する (a) 化合物と (b) 化合物とからなる混合物、

(2) (1) の混合物に (c) 化合物を混合した混合物、または

(3) (c) 化合物のみ、

の何れかを鉱油または合成油もしくはそれらの混合油に対して 2 ～ 30 重量%含有せしめたことを特徴とするウレアグリース組成物。

【請求項 2】

一般式

(式中、 R_2 はジフェニルメタン基、 R_1 は炭素数 8 の飽和アルキル基、 R_3 は炭素数 14 ～ 20 の飽和もしくは不飽和のアルキル基で、その成分の内オレイル成分が 20 モル%以上含むアルキル基である。)

で表わされる化合物で、

(1) (a) 化合物を、(a) 化合物 + (b) 化合物に対して 80 ～ 20 モル%を含有する (a) 化合物と (b) 化合物とからなる混合物、

(2) (1) の混合物に (c) 化合物を混合した混合物、または

(3) (c) 化合物のみ、

の何れかを鉱油または合成油もしくはそれらの混合油に対して 2 ～ 30 重量%含有せしめたことを特徴とするウレアグリース組成物。

【請求項 3】

添加剤として亜鉛化合物を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のウレアグリース組成物。

【請求項 4】

添加剤としてモリブデン化合物を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のウレアグリース組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のウレアグリース組成物からなることを特徴とする軸受用潤滑剤。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のウレアグリース組成物からなることを特徴とする相對運動を行う機械の摺動面用の潤滑剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】ウレアグリース組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、ちょう度収率に優れ、高温における離油が少なく、優れた音響特性と潤滑性能を有したウレアグリース組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般的にウレアグリースは、リチウム石けんを増ちょう剤とする汎用リチウム石けん系グリースよりも滴点が高く、熱安定性に優れることから耐熱グリースとして知られてきた。最近では、ウレアグリースは各種金属石けんや無機物を増ちょう剤としたグリースよりも耐摩耗性や潤滑性に優れることが明らかになってきた。この理由は、ウレアグリースの場合には、潤滑摺動面にウレア皮膜および酸化皮膜を形成することにより優れた耐摩耗性を示すものと考えられている。

ウレアグリースは、自動車の等速ジョイント、ボールジョイント、ホイールベアリング、オルタネーターや冷却ファン等の各種軸受、工作機械のボールねじやリニアガイド、建設機械の各種摺動部、および鉄鋼設備やその他諸工業機械設備における軸受、歯車などのあらゆるグリース潤滑箇所に好適に用いられるグリースとして急速に成長してきた。特に、小型軽量化および使用条件の苛酷化などにより耐久性や摺動部の摩擦摩耗の低減が強く要求されている自動車のCVJ（等速ジョイント）を始めとした各種自動車部品、および耐熱性、耐摩耗性ならびに潤滑性に優れたグリースが必要とされている鉄鋼設備の用途では、その使用量が着実に増加してきた。

【0003】

ウレアグリースの性能は、年々進歩しているものの、用途に応じて改良しなければならない点がある。例えば、家庭電気製品、OA機器などは特に音響特性が求められ、自動車部品などに多く要求される性能は耐摩耗性や低摩擦特性に加え、低騒音特性も必須の要求になっている。

家庭電気製品やOA機器の騒音については、例えば身近な掃除機の場合は、小型で高吸引力化が進むにつれて、軸受の回転数は30,000~40,000rpmもの高速になり、風切り音と同時に転動体の騒音も大きくなることから、低騒音性の要求は益々厳しくなっている。また、ビデオカメラやビデオテープレコーダーならびに電子機器などの軸受でのノイズの発生は、騒音はもとより電子部品への誤信号による影響も伴うため、ノイズの発生が少ない滑らかな潤滑が得られるグリースは非常に好ましく、より優れた性能を有するグリースが望まれている。更に、自動車においては、省エネルギー、省燃費化が加速する中で静寂性も年々向上してことから、これら自動車を構成している部品個々の要求値は年々高くなっている。従って、これらの部品の摺動部においては、騒音が小さく、滑らかな潤滑が得られるグリースが非常に好ましく、より優れた性能を有するグリースが求められている。

自動車部品の具体的な潤滑箇所としては、ラジエータの冷却ファンやエアコンのコンプレッサー、オルタネーター等の各種軸受や、駆動系部品の等速ジョイントやプロペラシャフトのユニバーサルジョイント、ステアリングユニットの歯車ならびに軸受およびボールネジ、ラックガイドの摺動部、またボールジョイント等が挙げられ、低騒音で摩擦の少ない滑らかな潤滑は、自動車の省エネルギー、省燃費および静寂性に直接繋がることから、これらの用途で優れた性能を発揮できるグリースは非常に有効であり、より効果的なグリースが求められている。

【0004】

また、自動車や家電およびOA機器のような直接的な低騒音性の要求が少ない、その他産業の潤滑箇所としては、自動車等の組立ロボットの各種軸受や工作機械のボールネジやリニアガイド、建設機械の各種摺動部および鉄鋼設備などに使用される各種軸受が挙げられる。これらの用途においてはグリースに対する直接的な低騒音性の要求は少ないものの

、グリースの音響は、単にグリースの攪拌や流動にて発する物理的な騒音に起因するだけではなく、潤滑境界面で発する騒音（境界面に異物が介在した時の騒音や、油膜切れによる金属接触をともし騒音）も大きな因子であり、潤滑性が劣り異物が混入しているような粗悪なグリースは当然ながら、境界面で油膜切れや摩耗も起き易く騒音も大きいと言える。従って、潤滑性が良くなければ音響性能は良ならず、逆に言い換えれば、音響性能が良好なグリースは潤滑性がより良好である事を意味しており、本発明者らはこの事実を発見し、本実施例により証明したものである。

【0005】

ここで更にグリースの低騒音性について軸受の例をあげて解説すると、一般にころがり軸受でのグリースの潤滑機構は軸受内に詰められたグリースが回転により一時振り飛ばされ、のちにチャーニング、チャンネリングを繰り返しながらごく微量のグリースまたは油分が摺動面に供給され、潤滑しているが、音響は、軸受の転動体と転走面との間で発生する振動が軸受の騒音として現れる。

軸受騒音の原因としては、軸受の加工精度、グリース中の異物や増ちょう剤の粒子の影響があり、外部からグリース中に混入するゴミ、塵埃等は勿論であるが、増ちょう剤の形態や種類によって音響性能が非常に異なってくる。また、これらの介在物は、滑らかな潤滑性を得るためには障害となりやすい。

【0006】

一般にウレア系のグリースは石けん系のグリースと比較して、増ちょう剤であるウレア化合物が金属表面に吸着しやすく、耐摩耗性が優れているが、増ちょう剤であるウレア化合物の多くは、固いつぶ状の粒子であるため、音響性能が不良となったり滑らかな潤滑に悪影響を与えたりする。本発明のグリースは本来もつウレア化合物の潤滑性能を最大限に発揮できるものであり、摩擦面への介入性や吸着性がよく、しかも介入したウレア化合物は異物として障害にならない増ちょう剤であるため、ノイズが発生しないのは勿論であるが、介入したウレアグリースの粘弾性による油膜の強化と、添加剤との相乗作用により摺動面において、より効果的な潤滑膜の形成が得られることで、理想的なグリース潤滑が可能である。

【0007】

従来の音響特性に関するウレアグリースの文献としては、本出願人による特許文献1、特許文献2および特許文献3に記載されるものがある。

特許文献1には、一般式



（式中、 R_2 はジフェニルメタン基、 R_1 および R_3 はそれぞれ炭素数8の直鎖状または

分岐状の飽和アルキル基、 R_5 はトリレン基またはビトリレン基、 R_4 および R_6 はそれぞれアルキル置換芳香族基またはハロゲン置換芳香族基を示す。）

で表されるジウレア化合物（a）と（b）との混合物から成る増ちょう剤が記載されている。

特許文献2には、上記一般式（a）、（b）中、（ R_2 はビトリレン基、 R_1 および R_3 はそれぞれ炭素数18の直鎖状または分岐状の飽和アルキル基または不飽和アルキル基、 R_5 はジフェニルメタン基、 R_4 および R_6 は炭素数8の直鎖状または分岐状の飽和アルキル基を示す。）で表されるジウレア化合物（a）と（b）との混合物から成る増ちょう剤が記載されている。

特許文献3には、上記一般式（a）、（b）中、（ R_2 はトリレン基、 R_1 および R_3 は炭素数16～18の直鎖状または分岐状の飽和アルキル基または不飽和アルキル基、 R_5 はジフェニルメタン基、 R_4 および R_6 は炭素数8の直鎖状または分岐状の飽和アルキル基を示す。）で表されるジウレア化合物（a）と（b）との混合物から成る増ちょう剤が開示されている。

【0008】

他の音響特性に関する文献として、特許文献4には、アルキルジフェニルエーテル油を必須成分とする基油に、増ちょう剤として上記一般式(a)中、 R_2 は炭素数6~15の芳香族系炭化水素基、 R_1 および R_3 は炭素数8および18の直鎖アルキル基であって、 R_1 および R_3 中に占める炭素数8の該アルキル基の割合は、60ないし100モル%であるジウレア化合物を配合したグリース組成物が記載されている。

特許文献5には、ウレアグリースに酸化変性ポリオレフィンおよび/または酸変性ポリオレフィンを0.5~5重量%添加混合してなる円すいころ軸受用組成物について記載され、その第2表中に炭素数8のオクチルアミン、炭素数18のステアシルアミン(オクタデシルアミン)およびMDI(ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート)を原料としたウレア増ちょう剤が示され、機械安定性、含水せん断安定性および圧送性等に優れた効果を奏したことが示されている。

【0009】

特許文献6には、上記一般式(a)において R_2 は3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレン基、 R_1 および R_3 は炭素数8~18のアルキル基とオレイル基の混合物からなるジウレア化合物が記載されている。しかしながら、この技術はちょう度収率が悪く、増ちょう剤の量を多くしないとちょう度250前後のグリースが得られないことや高温下での離油度が多いことなど欠点があった。

特許文献7には、ジウレア系グリースにアルケニルこはく酸イミド、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩及び石油スルホン酸金属塩の1種または2種以上を含有せしめて成る改良されたジウレア系グリースについて記載され、ジウレア系グリースとしては、ジイソシアネートとモノアミンを使用することができること、モノアミンとして、ステアシルアミン、オレイルアミン等の如き脂肪族アミンまたはシクロヘキシルアミン等の芳香族アミンを例示できると記載され、このグリースは従来のグリースに比較して音響特性が極めて良好なことが示されている。

【0010】

更に、ウレアグリースの音響特性を改善するために、製造方法を検討している例も見られる。例えば、特許文献8には、基油にイソシアネートとアミンを加え、60ないし120℃の温度にて反応を行い、生成されたウレア化合物と基油との混合物を、混練装置を用いて分散処理し、その後0.5~2℃/分の昇温速度で160から180℃に加熱する音響特性を改善するウレアグリースの製造方法が記載されている。

特許文献9には、イソシアネートを溶解又は分散させた基油とアミンを溶解又は分散させた基油を、反応容器内で加圧し、衝突混合させ反応させるか又は、加圧し回転中の攪拌羽に導入して反応させる音響特性に優れたグリースの製造方法について記載されている。

また、特許文献10には、上記一般式(a)中、 R_1 および R_3 は炭素数8~18の飽和アルキル基を、 R_2 はトリレン基、ジフェニルメタン基またはジメチルビフェニレン基を示すウレア化合物2~30重量%と基油98~70重量%からなる混合物を170~230℃に加熱しウレア化合物を基油中に完全に溶解させる第1工程と、第1工程の後、毎秒5℃以上の速度で冷却する第2工程とからなる低騒音ウレアグリースの製法について記載されている。そして、上記特許文献1~10には、本発明のウレアグリース組成物を具体的に示唆する記載はない。

【0011】

上記特許文献記載のように音響特性の優れたウレアグリースを提供するために、組成としては原料であるイソシアネートにはトリレンジイソシアネート(TDI)や3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート(TODI)を用いた例が多い。また、製法としてはウレア化合物の凝集をなくすために混練装置の使用や高圧釜による反応工程、さらにグリースを加熱溶解した後、2種類以上の異種グリースを混合するなどが例として挙げられている。

ウレアグリースの生産量が多くなり、市場で音響特性に優れたグリースの要求が強まるに連れて、グリースの製造にはクリーンな作業環境と最終的な商品には優れた音響特性が求められる。

多くのユーザーは安価で高性能なグリースを求めており、製造工程が煩雑で、原料原価の高いTODIを使用したウレアグリースでは、市場の競争力に勝てない。

グリース製造についてもその生産量の増加によって原料であるTDI（労働安全衛生法の特定化学物質等第2類に分類される。）の取り扱いにはより一層注意が必要となり、音響特性の品質向上のために設備補強や製造工程時間の延長も考慮しなければならない。

【0012】

潤滑性の効果が得られるウレアグリースの文献としては、特許文献11～17がある。

特許文献11は、硫化ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンと、トリフェニルフォスホロチオネートとを配合することを特徴とするウレアグリース組成物が開示されており、

また特許文献12は、同じくウレアグリースに硫化ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンと、りん酸トリフェニルとを配合した組成物が開示されている。これらの特許は、ともに摩擦特性や耐摩耗性の効果と同時にシール材の劣化を促進させない技術を開示している。

【0013】

特許文献13は基油とウレア系増ちょう剤からなるグリースにおいて、(A)有機モリブデン錯体、(B)硫化オレフィン、硫黄ーリン系極圧剤、無灰ジチオカーバメート、ポリサルファイド、チアジアゾール系、およびジंकジチオカーバメートより選ばれた硫黄を含む添加剤と(C)モリブデンジチオフォスフェート、ジंकジチオフォスフェートおよびトリフェニルフォスホロチオネートのリンを含む添加剤を含有することを特徴とする等速ジョイント用グリース組成物を開示している。

【0014】

特許文献14は、ポリ α -オレフィン油とアルキルジフェニルエーテルの混合した基油に、脂環族ジウレア化合物を配合し、極圧剤として、ジチオリン酸塩を必須成分とし、ジチオカルバミン酸塩もしくはリン酸エステルのそれぞれ単独または両者混合したものを添加した転がり軸受封入用グリースが開示されており、用途としては、自動車用のアイドラプーリ、テンションプーリ等の電装部品その他の補機用の密封転がり軸受を潤滑する個所において、長寿命と低温時の異音発生に対して効果があることが記載されている。

【0015】

特許文献15は、ポリ α -オレフィン系合成油またはジフェニルエーテル系合成油を含む潤滑基油に、ウレア系増ちょう剤、および有機モリブデン化合物を添加した、高温、高速回転、高荷重用の転がり軸受用のグリース組成物が開示されている。

【0016】

特許文献16は、ウレア化合物に有機ニッケル化合物及び有機モリブデン化合物を必須成分として含み、かつJIS K 2220による10万回混和ちょう度が280以上であるグリースを封入したことを特徴とするボールねじ用途の潤滑剤が開示されている。用途として、例えば電動タイプの射出成形機の射出駆動軸や型締め機構駆動部、あるいは電動プレスやベンダー等に組み込まれる高荷重用のボールねじに適用することが挙げられている。

【0017】

特許文献17は、ポリ α -オレフィン油及びまたは鉱油に、一般式(1) $R^1-NHCONH-R^2-NHCONH-R^3$ (式中、 R^1 及び R^3 は、同一であっても又は異なってもよく、炭素数6～22の直鎖アルキルを示し、 R^2 は、炭素数6～15の二価芳香族炭化水素基を示す。)で表されるジウレア化合物である増ちょう剤を配合したグリース組成物に有機モリブデン化合物を添加した鉄道車両用車軸軸受グリース組成物が開示されている。

【0018】

【特許文献1】特開平1-139696号公報

【特許文献2】特開平2-77494号公報

【特許文献3】特開平6-17080号公報

- 【特許文献4】特開平3-28299号公報
【特許文献5】特開平2-80493号公報(第6頁、第2表)
【特許文献6】特開平3-243696号公報
【特許文献7】特開昭58-185693号公報
【特許文献8】特開平2-4895号公報
【特許文献9】特開平3-190996号公報
【特許文献10】特開平3-231993号公報
【特許文献11】特開平6-330072号公報
【特許文献12】特開平10-121080号公報
【特許文献13】特開2000-328085号公報
【特許文献14】特開平8-176578号公報
【特許文献15】特開2003-161326号公報
【特許文献16】特開2000-303089号公報
【特許文献17】特開2002-88386号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

本発明の目的は、増ちょう剤を分散させるための特殊な混練装置や高圧釜などの設備を有しない通常のグリース製造設備で、良好なちょう度収率を有し、高温で離油が少なく、また優れた音響特性と潤滑性能を有したウレアグリース組成物に関するものである。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明者らは、従来の低騒音ウレアグリース組成物が持つ上述した課題を克服すべく、実験の中から、音響性能が潤滑性に関係していることを見出し、更に数多くのウレアグリースを試作し鋭意研究を行った結果、本発明のウレアグリース組成物が理想的な潤滑が得られることが明らかになり、本発明に至ったものである。すなわち、

本発明の第1は、一般式

- (a) $R_1 \text{NHCONHR}_2 \text{NHCONHR}_1$
(b) $R_3 \text{NHCONHR}_2 \text{NHCONHR}_3$
(c) $R_1 \text{NHCONHR}_2 \text{NHCONHR}_3$

(式中、 R_2 はジフェニルメタン基、 R_1 は炭素数6～10の飽和アルキル基、

R_3 は炭素数14～20の飽和もしくは不飽和のアルキル基で、その成分の内不飽和成分を20モル%以上含むアルキル基である。)

で表わされる化合物で、

- (1) (a) 化合物を、(a) 化合物 + (b) 化合物に対して80～20モル%を含有する(a) 化合物と(b) 化合物とからなる混合物、
(2) (1) の混合物に(c) 化合物を混合した混合物、または
(3) (c) 化合物のみ、

の何れかを鉱油または合成油もしくはそれらの混合油に対して2～30重量%含有せしめたことを特徴とするウレアグリース組成物に関する。

本発明の第2は、一般式

- (a) $R_1 \text{NHCONHR}_2 \text{NHCONHR}_1$
(b) $R_3 \text{NHCONHR}_2 \text{NHCONHR}_3$
(c) $R_1 \text{NHCONHR}_2 \text{NHCONHR}_3$

(式中、 R_2 はジフェニルメタン基、 R_1 は炭素数8の飽和アルキル基、

R_3 は炭素数14～20の飽和もしくは不飽和のアルキル基で、その成分の内オレイル成分が20モル%以上含むアルキル基である。)

で表わされる化合物で、

- (1) (a) 化合物を、(a) 化合物 + (b) 化合物に対して80～20モル%を含有する(a) 化合物と(b) 化合物とからなる混合物、

(2) (1) の混合物に (c) 化合物を混合した混合物、または

(3) (c) 化合物のみ、

の何れかを鉱油または合成油もしくはそれらの混合油に対して 2~30 重量%含有せしめたことを特徴とするウレアグリース組成物に関する。

本発明の第 3 は、添加剤として亜鉛化合物を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のウレアグリース組成物に関する。

本発明の第 4 は、添加剤としてモリブデン化合物を含むことを特徴とする請求項 1~3 のいずれかに記載のウレアグリース組成物に関する。

本発明の第 5 は、請求項 1~4 のいずれかに記載のウレアグリース組成物からなることを特徴とする軸受用潤滑剤に関する。

本発明の第 6 は、請求項 1~4 のいずれかに記載のウレアグリース組成物からなることを特徴とする相對運動を行う機械の摺動面用の潤滑剤に関する。

【0021】

本発明において、上記の増ちょう剤を鉱油または合成油もしくはそれらの混合油に対して 2~30 重量%、好ましくは 5~20 重量%含有させた場合に極めて優れた性状・性能を有するグリースが得られる。ジウレア化合物の含有量が 2 重量%未満の場合には、増ちょう効果が少なくグリース状にならない。また、30 重量%を超えるとグリースは硬くなりすぎて十分な潤滑効果が得られない。

式中、(a) 化合物で構成されるウレアグリースの割合が、(a) 化合物 + (b) 化合物に対して 20 モル%より少ない場合および 80 モル%を超える場合には、混合使用の効果が少なく、音響性能と離油性が向上しない。本発明に用いる基油としては、植物油、鉱油およびエステル油、エーテル油、シリコン油、炭化水素油等の合成油またはそれらの混合油を用いることができる。

本発明のウレアグリースの性能をさらに向上するために、酸化防止剤、防錆剤、極圧剤等各種添加剤を加えることができる。

【0022】

本発明のウレアグリースの請求項 3 の亜鉛化合物の具体例としては、硫化ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジプロピルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジペンチルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジヘキシルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジデシルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジイソブチルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジ(2-エチルヘキシル)ジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジアミルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジラウリルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジステアリルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジフェニルジチオカルバミン酸亜鉛等、硫化ジトリルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジキシリルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジエチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジプロピルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジペンチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジヘキシルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジヘプチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジオクチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジノニルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジデシルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジドデシルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジテトラデシルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジヘキサデシルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛等の亜鉛ジチオカーバメートが挙げられる。また、亜鉛ジチオフォスフェートの等の具体例としては、硫化ジエチルジチオリン酸亜鉛、硫化ジプロピルジチオリン酸亜鉛、硫化ジブチルジチオリン酸亜鉛、硫化ジペンチルジチオリン酸亜鉛、硫化ジヘキシルジチオリン酸亜鉛、硫化ジデシルジチオリン酸亜鉛、硫化ジイソブチルジチオリン酸亜鉛、硫化ジ(2-エチルヘキシル)ジチオリン酸亜鉛、硫化ジアミルジチオリン酸亜鉛、硫化ジラウリルジチオリン酸亜鉛、硫化ジステアリルジチオリン酸亜鉛、硫化ジフェニルジチオリン酸亜鉛等、硫化ジトリルジチオリン酸亜鉛、硫化ジキシリルジチオリン酸亜鉛、硫化ジエチルフェニルジチオリン酸亜鉛、硫化ジプロピルフェニルジチオリン酸亜鉛、硫化ジブチルフェニルジチオリン酸亜鉛、硫化ジペンチルフェニルジチオリン酸亜鉛、硫化ジヘキシルフェニルジチオリン酸亜鉛、硫化ジヘプチルフェ

ニルジチオリン酸亜鉛、硫化ジオクチルフェニルジチオリン酸亜鉛、硫化ジノニルフェニルジチオリン酸亜鉛、硫化ジデシルフェニルジチオリン酸亜鉛、硫化ジドデシルフェニルジチオリン酸亜鉛、硫化ジテトラデシルフェニルジチオリン酸亜鉛、硫化ジヘキサデシルフェニルジチオリン酸亜鉛等が挙げられる。これらの有機金属系の亜鉛化合物は、SあるいはPなどの金属元素が摩擦面で鉄と反応してリン化鉄や硫化鉄などの極圧膜を生成する事と共に添加剤自身が分解生成し、また或いは他の添加剤と相互反応し保護膜を生成する。

従って、本発明のウレアグリースは、これらのS-P系の添加剤と界面への介入や吸着性に優れたウレア増ちょう剤との相乗効果で優れた潤滑性を発揮しやすい。

【0023】

また、請求項4のモリブテン化合物の具体例としては、硫化ジエチルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジプロピルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジブチルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジペンチルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジヘキシルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジデシルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジイソブチルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジ(2-エチルヘキシル)ジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジアミルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジラウリルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジステアリルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジフェニルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジトリルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジキシリルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジエチルフェニルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジプロピルフェニルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジブチルフェニルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジペンチルフェニルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジヘキシルフェニルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジヘプチルフェニルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジオクチルフェニルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジノニルフェニルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジデシルフェニルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジドデシルフェニルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジテトラデシルフェニルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジヘキサデシルフェニルジチオカルバミン酸モリブデン等のモリブデンジチオカーバメートが挙げられ、モリブデンジチオフォスフェートの具体例としては、硫化ジエチルジチオリン酸モリブデン、硫化ジプロピルジチオリン酸モリブデン、硫化ジブチルジチオリン酸モリブデン、硫化ジペンチルジチオリン酸モリブデン、硫化ジヘキシルジチオリン酸モリブデン、硫化ジデシルジチオリン酸モリブデン、硫化ジイソブチルジチオリン酸モリブデン、硫化ジ(2-エチルヘキシル)ジチオリン酸モリブデン、硫化ジアミルジチオリン酸モリブデン、硫化ジラウリルジチオリン酸モリブデン、硫化ジステアリルジチオリン酸モリブデン等、硫化ジフェニルジチオリン酸モリブデン等、硫化ジトリルジチオリン酸モリブデン、硫化ジキシリルジチオリン酸モリブデン、硫化ジエチルフェニルジチオリン酸モリブデン、硫化ジプロピルフェニルジチオリン酸モリブデン、硫化ジブチルフェニルジチオリン酸モリブデン、硫化ジペンチルフェニルジチオリン酸モリブデン、硫化ジヘキシルフェニルジチオリン酸モリブデン、硫化ジヘプチルフェニルジチオリン酸モリブデン、硫化ジオクチルフェニルジチオリン酸モリブデン、硫化ジノニルフェニルジチオリン酸モリブデン、硫化ジデシルフェニルジチオリン酸モリブデン、硫化ジドデシルフェニルジチオリン酸モリブデン、硫化ジテトラデシルフェニルジチオリン酸モリブデン、硫化ジヘキサデシルフェニルジチオリン酸モリブデン等が挙げられ、更に特公平5-66435号公報に記載のモリブテン化合物が挙げられる。

これらの有機モリブテン化合物は摺動面である金属面へ積極的に吸着しやすく、また、摩擦面で生ずる熱により分解し MoO_3 と、 MoS_2 が生成し、この生成した MoS_2 分が金属内部へ拡散し摩擦面を保護する作用機構がある。従って、本発明のウレアグリースは、これら有機モリブデン化合物の化学的特性と限定したウレア増ちょう剤の吸着性や介入性などの物理化学的な相乗効果で優れた潤滑性を効果的に発揮しやすい。

【0024】

本発明の性能をさらに向上するために、酸化防止剤、防錆剤、極圧剤等各種添加剤を加

えることができる。酸化防止剤としては、アルキルフェノール、ヒンダードフェノール、アルキルアミン、ジフェニルアミン、トリアジン系の酸化防止剤が挙げられ、防錆剤としては、Caスルフォネート、Naスルフォネート、Baスルフォネートやカルボン酸の金属塩あるいはアミン誘導体などが挙げられる。極圧性剤としては、硫化油脂、硫化オレフィン、りん酸エステル、トリクレジルフォスフェート、トリアルキルチオフォスフェート、トリフェニルフォスフォロチオネート等があげられる。

【発明の効果】

【0025】

本発明により、増ちょう剤を分散させるための特殊な混練装置や高压釜などの設備を有しない通常のグリース製造設備で、良好なちょう度収率を有し、高温で離油の少ない、音響性能と潤滑性能に優れた、ウレアグリース組成物を提供することができた。

【実施例】

【0026】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はそれによって限定されるものではない。

【0027】

実施例 1～5

表 1 に示す配合割合にてMDI（ジフェニルメタン-4，4'-ジイソシアネート）と60重量部の基油とをグリース釜に入れ、約50℃に加熱し、MDIを溶解した後、これに20重量部の基油に分散させたオクチルアミンを徐々に加えて激しく攪拌した。約10分後、20重量部の基油に溶解分散させたオレイルアミンを加え、攪拌を続けた。

ジイソシアネートとアミンとの反応によりグリース釜の内容物の温度は上昇するが、168℃まで加熱し、約30分間この温度を保持して反応を完結させ、室温に放冷後、三本ロールで処理してグリースを得た。

【0028】

実施例 6～7

表 1 に示す配合割合にてMDIと60重量部の基油とをグリース釜に入れ、約50℃に加熱し、MDIを溶解した後、これに40重量部の基油に溶解分散させたオクチルアミンとオレイルアミンの混合物を徐々に加えて激しく攪拌した。グリース釜の内容物を168℃まで加熱し、約30分間この温度を保持して反応を完結させ、室温に放冷後、三本ロールで処理してグリースを得た。

【0029】

実施例 8～10

表 2 に配合割合を示す。実施例 1 のグリース50重量部と実施例 6 のグリース50重量部とをスパチュラで均一に混合し、実施例 8 とした。

実施例 2 のグリース50重量部と実施例 6 のグリース50重量部とをスパチュラで均一に混合し、実施例 9 とした。

実施例 3 のグリース50重量部と実施例 6 のグリース50重量部とをスパチュラで均一に混合し、実施例 10 とした。

【0030】

実施例 11～16

表 3 及び表 4 に示す配合割合にてMDI（ジフェニルメタン-4，4'-ジイソシアネート）と60重量部の基油とをグリース釜に入れ、約50℃に加熱し、MDIを溶解した後、これに20重量部の基油に分散させたオクチルアミンを徐々に加えて激しく攪拌した。約10分後、20重量部の基油に表 3 の成分により調合したそのオクチルアミン以外の全アミンを加え、攪拌を続けた。

ジイソシアネートとアミンとの反応によりグリース釜の内容物の温度は上昇するが、168℃まで加熱し、約30分間この温度を保持して反応を完結させ、80℃に冷却後表 3 に記載した通りの添加剤を加え、三本ロールで処理してグリースを得た。

【0031】

比較例 1 ~ 15

表 5 ~ 表 7 に示す配合割合にてジイソシアネートと 60 重量部の基油とをグリース釜に入れ、ジイソシアネートを下記の温度で加熱溶解した後、これに 40 重量部の基油に溶解分散させたアミンを徐々に加えて激しく攪拌した。

グリース釜の内容物を 168℃まで加熱し、約 30 分間この温度を保持して反応を完結させ、室温に放冷後、三本ロールで処理してグリースを得た。

但し、比較例 13 ~ 15 においては、室温に放冷後、表 7 に記載した添加剤を加え、三本ロールで処理してウレアグリースを得た。

【0032】

表 1、表 3 ~ 表 7 に示す

MDI は、(ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート) : 加熱温度、約 50℃

TDI は、[2, 4/2, 6 (80%/20%) トリレンジイソシアネート]

: 加熱温度、約 30℃

TODI は、(3, 3'-ビトリレン-4, 4'-ジイソシアネート)

: 加熱温度、約 75℃を示す。

実施例及び比較例に示す鉱油の 100℃の粘度は、10.12 mm²/s、アルキルジフェニルエーテル油は、12.69 mm²/s、ポリ α -オレフィン油は、12.70 mm²/s であった。

なお、表 1 および表 2 の増ちょう剤 モル%の欄における、

(a) は、R₁NHCONHR₂NHCONHR₁

(b) は、R₃NHCONHR₂NHCONHR₃

(c) は、R₁NHCONHR₂NHCONHR₃

(式中、R₂ はジフェニルメタン基、R₁ は炭素数 8 の飽和アルキル基、R₃ は炭素数 18 の不飽和アルキル基である。) で表わされる化合物を示し、

(1) は、実施例 1 におけるジウレア化合物を、

(2) は、実施例 2 におけるジウレア化合物を、

(3) は、実施例 3 におけるジウレア化合物を、

(6) は、実施例 6 におけるジウレア化合物を示す。

表 3 および表 4 ならびに表 7 における添加剤について、

添加剤 A は、1級 Zn-DTP (プライマリー Zn ジチオホスフェート) でアルキル基が炭素数 4 および炭素数 5 の鎖長のもの、

添加剤 B は、2級 Zn-DTP (セカンダリー Zn ジチオホスフェート) でアルキル基が炭素数 3 および炭素数 6 の鎖長のもの、

添加剤 C は、Zn-DTC (Zn ジチオカーバメート) でアルキル基が炭素数 5 の鎖長のもの、

添加剤 D は、Mo-DTC (Mo ジチオカーバメート) でアルキル基の炭素数が主に 8 の鎖長のもの、

添加剤 E は、Mo コンプレックスで特公平 5-66435 号公報に記載の化合物、

添加剤 F は、Mo-DTP (Mo ジチオホスフェート) でアルキル基の炭素数が主に 8 の鎖長のものを示す。

添加剤 G は、2,4-ビス (n-オクチルチオ) -6- (4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアミノ) -1,3,5-トリアジンとオクチルジフェニルアミンを 1:2 の割合で鉱物油に 50% の濃度に調合されたスラリー状物質である。

【0033】

【表 1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7
MDI (g)	10.84	9.88	8.91	10.84	9.88	9.50	9.50
オクチルアミン (g)	9.15	6.10	3.05	9.15	6.10	4.91	4.91
オレイルアミン (g)	4.01	8.02	12.04	4.01	8.02	9.59	9.59
鉱油 (g)	176	176	176			176	
アルキルジフェニ ルエーテル (g)				176	176		
ポリ α -オレフィン (g)							176
増ちょう剤含有量 (%)	12	12	12	12	12	12	12
増ちょう剤 (モル%)	(a)/(b) =75/25	(a)/(b) =50/50	(a)/(b) =25/75	(a)/(b) =75/25	(a)/(b) =50/50	(c) =100	(c) =100
ちょう度	245	241	241	232	245	225	247
滴点 (°C)	>250	>250	>250	>250	>250	>250	>250
離油度 (質量%)	0.6	1.1	2.4	0.4	0.8	0.4	0.7
音響試験 120秒後	5	12	12	10	8	7	7

【0034】

【表 2】

実施例	8	9	10
増ちょう剤 (モル%)	(1)+(6) (a)/(b)/(c)= 37.5 /12.5/50	(2)+(6) (a)/(b)/(c)= 25/25/50	(3)+(6) (a)/(b)/(c)= 12.5/37.5/50
増ちょう剤含有量 (%)	12	12	12
ちょう度	232	235	233
滴点 (°C)	> 250	> 250	> 250
離油度 (質量%)	0.5	0.4	0.4
音響試験 1 2 0 秒後	5	7	7

【0 0 3 5】

【表 3】

実施例	11	12	13	14
MDI (g)	10.62	10.59	10.59	9.79
オクチルアミン (g)	8.52	8.52	8.52	6.04
テトラデシルアミン (g)	0.15	0.12	0.12	0.20
ヘキサデシルアミン (g)	0.36	0.33	0.33	1.67
C16`アミン(炭素数 16 で二重結合 1 個のアミン (g)	0.25	0.19	0.19	-
ステアリアルアミン (g)	0.50	1.72	1.72	3.75
オレイルアミン (g)	3.60	2.52	2.52	2.52
C20 アミン (g)	-	0.02	0.02	0.03
鉱油 (g)	126	176	50	50
アルキルシフェニルエーテル (g)	-	-	-	76
ホリ α -オレフィン (g)	50	-	126	50
増ちょう剤含有量(%)	12	12	12	12
増ちょう剤(モル%)	(a)/(b)=70/30	(a)/(b)=70/30	(a)/(b)=70/30	(a)/(b)=50/50
R ₃ の不飽和成分量(モル%)	78	55	55	30
添加剤A (g)	2.0	2.0		2.0
B (g)			2.0	
C (g)				
D (g)			2.0	4.0
E (g)	4.0	2.0		
F (g)		2.0	2.0	
G (g)	2.0	2.0	2.0	2.0
ちょう度	255	243	253	248
滴点 (°C)	>250	>250	>250	>250
離油度 (質量%)	1.8	1.3	1.1	0.9
音響試験 120秒後	7	5	10	8
ASTMD2266 シェル四球耐摩擦試験 (1200rpm,40Kg,75°C,1h) mm	0.55	0.54	0.49	0.51
ASTMD3336 軸受寿命試験 (150°C,Na.6204 深溝球軸受)	>1000	>1000	-	>1000
パウデン摩擦試験 (室温、すべり速度:10mm/s 面圧:1000MPa)摩擦係数 μ	0.128	0.130	0.127	0.129

【0036】

【表 4】

実施例	15	16
MDI (g)	9.00	9.43
オクチルアミン (g)	3.65	4.85
テトラデシルアミン (g)	0.28	0.32
ヘキサデシルアミン (g)	2.32	2.73
C16`アミン(炭素数 16 で二重結合 1 個のアミン (g))	-	-
ステアリルアミン (g)	5.20	2.13
オレイルアミン (g)	3.50	4.54
C20 アミン (g)	0.05	-
鉱油 (g)	176	176
ホリ α -オレフィン (g)		
増ちょう剤含有量 (%)	12	12
増ちょう剤 (モル%)	(a)/(b)=30/7 0	(C)=100
R3 の不飽和成分量 (モル%)	30	45
添加剤A (g)		1.0
B (g)		
C (g)	2.0	1.0
D (g)		
E (g)	4.0	3.0
F (g)		1.0
G (g)	2.0	2.0
ちょう度	240	235
滴点 (°C)	>250	>250
離油度 (質量%)	2.2	1.5
音響試験 120秒後	4	8
ASTMD2266 シェル四球耐摩擦試験 (1200rpm,40Kg,75°C,1h) mm	0.52	0.48
ASTMD3336 軸受寿命試験 (150°C, No.6204 深溝球軸受) 寿命時間 h	-	>1000
バウデン摩擦試験(室温、すべり速度:10mm/s、 面圧:1000MPa) 摩擦係数 μ	0.126	0.129

【0037】

【表 5】

比較例	1	2	3	4	5	6
MDI (g)	11.80	7.95	12.93	11.88		
TODI (g)					12.13	12.27
TDI (g)						
オクチルアミン (g)	12.20				11.87	
オレイルアミン (g)		16.05				11.73
パラトルイジン (g)			11.07			
パラクロルアニリン (g)				12.12		
鉱油 (g)	176	176	176	176	176	176
増ちょう剤含有量 (%)	12	12	12	12	12	12
ちょう度	279	258	326	400	325	372
滴点 (℃)	> 250	185	> 250	> 250	> 250	> 250
離油度 (質量%)	1.2	3.9	2.2	7.6	6.6	3.1
音響試験 120秒後	52	56	2,229	> 10,000	151	191

【0038】

【表 6】

比較例	7	8	9	10	11	12
MDI (g)						
TODI (g)	13.25	12.21				
TDI (g)			9.66	6.15	10.76	9.74
オクチルアミン (g)			14.34			
オレイルアミン (g)				17.85		
パラトルイジン (g)	10.75				13.24	
パラクロルアニリン (g)		11.79				14.26
鉱油 (g)	176	176	176	176	176	176
増ちょう剤含有量 (%)	12	12	12	12	12	12
ちょう度	400	408	408	372	369	406
滴点 (°C)	> 250	> 250	182	151	> 250	> 250
離油度 (質量%)	4.6	3.5	20.5	80.5	3.4	5.3
音響試験 120秒後	461	> 10,000	678	424	581	> 10,000

【0039】

【表 7】

比較例	1 3	1 4	1 5
MDI (g)			11.88
TODI (g)	12.21		
TDI (g)		9.74	
ハ [*] ラクロロアニリン (g)	11.79	14.26	12.12
鉱油 (g)	176	176	50
ポリ α -オレフィン (g)			126
増ちょう剤含有量 (%)	12	12	12
添加剤 A (g)	1.0	1.0	
B (g)			1.0
C (g)	1.0	1.0	1.0
D (g)			3.0
E (g)	3.0	3.0	1.0
F (g)	1.0	1.0	
G (g)	2.0	2.0	2.0
ちょう度	410	405	415
滴点	>250	>250	>250
離油度	3.6	5.8	10.1
音響試験 120 秒後	>10,000	>10,000	>10,000
ASTMD2266 シェル四球耐摩擦試験 (1200rpm, 40Kg, 75℃, 1h) mm	-	-	-
ASTMD3336 軸受寿命試験 (150℃, No.6204 深溝 球軸受) 寿命時間 h	680	380	520
パウデン摩擦試験 (室温、すべり速度:10mm/s 面圧:1000MPa)摩擦係数 μ	スティックスリップ [*] (油膜切れ)	スティックスリップ [*] (油膜切れ)	スティックスリップ [*] (油膜切れ)

【0040】

各表の実施例と比較例の性状は、次の試験方法に従って行った。

ちょう度: J I S K 2 2 2 0

滴点: J I S K 2 2 2 0

離油度: J I S K 2 2 2 0 の方法で、温度 150℃、24 時間の条件下で実施した。

音響試験: 特公昭 53-2357 号 {発明の名称「グリースに混在する固形異物量の測定方法」、出願人: 日本精工 (株) に基づいた音響試験機 NSK Noise Tester 日本精工 (株) 製} を用いて各グリースについて軸受騒音計数値を測定した。

パウデン摩擦試験:

往復動するベッドとそのベッドに対して、垂直方向に荷重をかけられる構造を有し、ベッドに取り付けられるプレートと垂直方向の荷重を受けた

ピンとの摩擦面における潤滑性を評価する装置で以下の仕様のものを用いて摩擦係数を測定した。

1. 形式：往復動摩擦摺動試験装置
2. 試験片：固定側；鋼球あるいは円柱
可動側； $3 \times 40 \times 100$ mm程度の銅板
3. すべり速度： $0.05 \sim 20$ mm/s
4. 摺動距離： $20 \sim 50$ mm
5. 荷重： 0.1 kg \sim 10 kg
6. 温度：室温 \sim 200°C
7. 駆動方式：送りネジ摺動 リード 2 mm
8. 駆動モーター：ACサーボモーター 400 W

【0041】

これら実験結果から、以下のことが明らかとなった。

(1) 本発明のウレアグリースは、増ちょう剤を分散させるための特殊な混練装置や高圧釜などの設備を有しない従来のグリース製造設備で音響特性、潤滑性能に優れたグリースを製造できた。

(2) 本発明のウレアグリースは、ちょう度収率の優れた、すなわち少ない増ちょう剤で硬めのグリースが得られた。

(3) 本発明のウレアグリースは、高い滴点を有し、高温下で離油が少ない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 増ちょう剤を分散させるための特殊な混練装置や高圧釜などの設備を有しない通常のグリース製造設備で、良好なちょう度収率を有し、高温で離油の少ない、音響性能、摩擦特性、摩耗特性の優れたウレアグリース組成物の提供。

【解決手段】 一般式



(式中、 R_2 はジフェニルメタン基、 R_1 は炭素数 6 ～ 10 の飽和アルキル基、

R_3 は炭素数 14 ～ 20 の飽和もしくは不飽和のアルキル基で、その成分の内不飽和成分を 20 モル％以上含むアルキル基である。)

で表わされる化合物で、

(1) (a) 化合物を、(a) 化合物 + (b) 化合物に対して 80 ～ 20 モル％を含有する (a) 化合物と (b) 化合物とからなる混合物、

(2) (1) の混合物に (c) 化合物を混合した混合物、または

(3) (c) 化合物のみ、

の何れかを鉱油または合成油もしくはそれらの混合油に対して 2 ～ 30 重量％含有せしめたことを特徴とするウレアグリース組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 8 4 5 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 6 9 1 3]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 2 月 1 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区台場二丁目 3 番 2 号

氏 名

昭和シェル石油株式会社